

#2  
PCT/JP03/13970  
30.10.03  
10/534000  
Rec'd PCT/PTO 04 MAY 2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

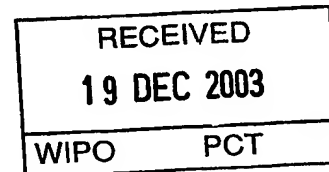
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年11月 5日

出願番号  
Application Number: 特願2002-320730  
[ST. 10/C]: [JP2002-320730]

出願人  
Applicant(s): 明成化学工業株式会社

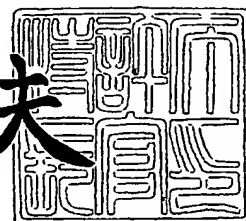


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P02X000292

【提出日】 平成14年11月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 エチレンオキシド用重合触媒組成物および当該組成物を用いたポリエチレンオキシドの製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市右京区西京極中沢町 1 番地 明成化学工業株式会社内

【氏名】 泉 秀樹

【特許出願人】

【識別番号】 591018051

【氏名又は名称】 明成化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068032

【弁理士】

【氏名又は名称】 武石 靖彦

【電話番号】 (075)241-0880

【選任した代理人】

【識別番号】 100080333

【弁理士】

【氏名又は名称】 村田 紀子

【電話番号】 (075)241-0880

【選任した代理人】

【識別番号】 100110331

【弁理士】

【氏名又は名称】 ▲吉▼▲崎▼ 修司

【電話番号】 (075)241-0880

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039273

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905899

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレンオキシド用重合触媒組成物および当該組成物を用いたポリエチレンオキシドの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンオキシドを重合させる際に使用される触媒組成物であって、前記触媒組成物が、成分 A：有機アルミニウム化合物と、成分 B：アルカリ金属のアルコキシド及びアルカリ金属水酸化物の少なくともいずれか一方とを含むことを特徴とするエチレンオキシド用重合触媒組成物。

【請求項 2】 前記有機アルミニウム化合物が、分子中に A1 - O 結合を有さずに A1 - C 結合を有した化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のエチレンオキシド用重合触媒組成物。

【請求項 3】 前記有機アルミニウム化合物が、トリアルキルアルミニウム化合物、トリシクロアルキルアルミニウム化合物からなる群から選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエチレンオキシド用重合触媒組成物。

【請求項 4】 エチレンオキシドを重合させてポリエチレンオキシドを得るに際し、重合触媒組成物として、前記請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の重合触媒組成物を用いることを特徴とするポリエチレンオキシドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレンオキシドを重合させる際に使用される触媒組成物（エチレンオキシド用重合触媒組成物）、及びポリエチレンオキシドの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、比較的低い分子量を有しシャープな分子量分布を有するポリエチレンオキシドを高収率にて製造することが可能なエチレンオキシド用重合触媒組成物および当該ポリエチレンオキシドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より知られている一般的なポリエチレングリコールの重合では、平均分子量

2万程度以下の分子量のものしか得られない（例えば、非特許文献1及び2参照）。また、ポリエチレンオキシドの重合では、平均分子量数十万以上の高い分子量を有するものしか得られず、また、生成物ポリマーの分子量分布はブロードであることが多く、さらに、分子量の制御が困難であった（例えば、特許文献1～3参照）。

そこで、重合により得られるポリマーの平均分子量が数万から十数万程度の分子量を有し、しかも分子量分布の狭いポリマーを得るべく、重合反応の開始剤や触媒の開発を中心に種々の研究が進められているが、このような重合を行うのに適した重合触媒はほとんど提案されていない。

#### 【0003】

##### 【非特許文献1】

K.C.Frisch et al: "Ring Opening Polymerization", New York, Marcel Dekker (1969年)

##### 【非特許文献2】

T.Saegusa: "Ring Opening Polymerization", Washington, Am. Chem. Soc.発行、1977年

##### 【特許文献1】

米国特許第2971988号明細書

##### 【特許文献2】

特公昭45-7751号公報

##### 【特許文献3】

特公昭53-27319号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポリマーの平均分子量が数万から十数万程度となるように分子量の制御が可能で、しかも比較的狭い分子量分布幅を有したポリエチレンオキシドの製造を行うのに適した重合触媒組成物と、その重合触媒組成物を利用した製造方法を提供することにある。

#### 【0005】

**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、エチレンオキシドを重合させてポリエチレンオキシドを製造するに際し、特定の重合触媒組成物を用いると、極めて良好にエチレンオキシドの重合がなされ、しかも、その分子量分布が非常にシャープとなり、得られるポリマーの分子量が制御できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

**【0006】**

即ち、本発明は、エチレンオキシドを重合させる際に使用される触媒組成物であって、当該触媒組成物が、成分A：有機アルミニウム化合物と、成分B：アルカリ金属のアルコキシド及びアルカリ金属水酸化物の少なくともいずれか一方とを含むことを特徴とする。

又、本発明は、触媒系として、有機アルミニウム化合物と、アルカリ金属のアルコキシド又はアルカリ金属水酸化物からなる重合触媒組成物を使用し、エチレンオキシドを重合させることにより分子量分布の幅の狭いポリエチレンオキシドを製造するための方法を提供するものでもある。

**【0007】****【発明の実施の形態】**

まず、本発明のエチレンオキシド用重合触媒組成物について説明する。

エチレンオキシドの重合に際し使用される本発明の触媒組成物は、有機アルミニウム化合物（成分A）と、アルカリ金属のアルコキシド及び／又はアルカリ金属水酸化物（成分B）の2成分を触媒成分として含み、この際、成分Aの有機アルミニウム化合物は、分子中にA1-O結合を有さずにA1-C結合を有した化合物、即ち、金属（A1）に酸素を介することなく炭素が結合している化合物であれば特に限定するものではない。本発明に適した有機アルミニウム化合物としては、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジフェニルイソブチルアルミニウム、モノフェニルジイソブチルアルミニウム等が挙げられ、これらの中でも、トリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。また、有機アルミニウム化合物は、必要に応じて2種以上を併含させることもできる。

**【0008】**

一方、成分Bのアルカリ金属のアルコキシドは特にその種類が限定されるものではなく、例えばセシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、リチウム等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。これらの中でも、カリウムt-ブトキシドは特に成分Bとして好ましい。

又、成分Bとしてのアルカリ金属水酸化物も、特にその種類が限定されるものではなく、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム等が挙げられ、これらの中でも水酸化カリウムが特に好ましく、本発明では、成分Bとしてアルカリ金属のアルコキシドとアルカリ金属水酸化物が併用されても良い。

尚、本発明の重合触媒組成物には、上記成分Aと成分Bの他に、反応を阻害しない範囲で任意の公知の添加剤が添加されても良い。

**【0009】**

本発明の重合触媒組成物中には、成分Aの有機アルミニウム化合物は、成分Bのアルカリ金属のアルコキシド又はアルカリ金属水酸化物1モルに対して3モル以上含有されていることが望ましい。これは、3モル未満の含有割合では反応が進まない場合が多いからである。また、エチレンオキシドに対する本発明の重合触媒組成物の使用量は、エチレンオキシドに対するAl原子のモル%で0.1～5.0%、さらに好ましくは0.2～3.0%、特に好ましくは0.4～1.5%である。この際、上記使用量が0.4%未満であると、反応速度が遅くなる傾向があり、0.2%未満では反応が進み難い場合がある。

**【0010】**

本発明の重合触媒組成物の作用機構は明らかではないが、成分B中のアルカリ金属イオンが開始剤としての機能を有し、成分Aの有機アルミニウム化合物に含まれるAl原子がエチレンオキシドを重合するに有効な配置をとることによるものと考えられる。従って、本発明では、有機アルミニウム化合物とエチレンオキシドのモル比を調節することで、得られるポリエチレンオキシドの分子量を制御することができる。

**【0011】**

次に、前述のエチレンオキシド用重合触媒組成物を用いた本発明の製造方法について説明する。

本発明では、エチレンオキシドの重合によりポリエチレンオキシドを製造するに際し、重合触媒組成物として前述の成分 A と成分 B を含む重合触媒組成物を前述の使用量、即ち、エチレンオキシドに対する A 1 原子のモル%が 0.1 ~ 5.0 %、更に好ましくは 0.2 ~ 3.0 %、特に好ましくは 0.4 ~ 1.5 % となる量にて使用するが、この際、エチレンオキシドの重合を公知の他の触媒を用いた場合と同様の方法により行うことができ、例えば、不活性ガスの存在下、非水雰囲気下、室温でアルカリ金属のアルコキシド又はアルカリ金属水酸化物を適切な溶媒に加え、有機アルミニウム化合物を加えて得た溶液に、必要量のエチレンオキシドを添加し、重合せしめることができる。

#### 【0012】

本発明の製法では、重合を行う際の溶媒として、エチレンオキシドの重合に用いられる公知のものを用いることができ、例えばエーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン系溶媒、ケトン類等を使用することができる。この際、これら溶媒の 1 種または必要に応じて 2 種以上併用することもでき、これらの中でも、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、シクロペンタン、工業用ヘキサン、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタンは、生成ポリマーであるポリエチレンオキシドの粉体が乾燥しやすいことと、ポリエチレンオキシドに溶解しないため、粉体のまま凝集させることなく取り扱えるために特に好ましく用いることができる。

#### 【0013】

尚、本発明の製造方法を実施する際の反応温度（重合温度）は一般的な温度であれば良く特に限定されないが、従来の場合と同様の温度範囲とすることができ、0 ~ 50℃が好ましい。

#### 【0014】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は重量基準によるものである。



る。また、反応は不活性ガス下、非水雰囲気下で行った。重合により得られた生成物の分子量及び分子量分布〔 $M_w$ （重量平均分子量）／ $M_n$ （数平均分子量）〕は、GPC（水系）により測定した。

#### 【0015】

##### 実施例 1

1 L のオートクレーブに脱水  $n$ -ヘキサン 200 ml を仕込み、カリウム  $t$ -ブトキシド 1.0 mmol を加えた。次にトリイソブチルアルミニウム ( $Al(i-Bu)_3$ ) 1.0 M の  $n$ -ヘキサン溶液 10 ml を加え、本発明の溶液を得た。この溶液に室温 (25℃) で 1.2 mol のエチレンオキシドを約 1.7 時間かけてフィードした。フィード終了後、2 時間熟成し、エチレンオキシド重合体の  $n$ -ヘキサンスラリーを得た。濾過後、減圧乾燥することにより粉体状のポリエチレンオキシドを得た。収率は 98%、GPC による  $M_w = 56,000$ 、 $M_w/M_n = 1.43$  であった。

#### 【0016】

##### 実施例 2

フィードするエチレンオキシドの量を 2 倍の 2.4 mol とし、それ以外は実施例 1 と同一の条件と操作を行い、エチレンオキシドの重合反応を行った。得られたポリエチレンオキシドの収率は 97%、 $M_w = 100,000$ 、 $M_w/M_n = 1.48$  であった。

#### 【0017】

##### 実施例 3

実施例 1 と同様の条件で、カリウム  $t$ -ブトキシドの使用量を 1.0 mmol から 0.6 mmol に、 $Al(i-Bu)_3$  の 1.0 M の  $n$ -ヘキサン溶液の使用量を 10 ml から 6 ml に変更して重合触媒組成物を調製した。この重合触媒を使用して 2.4 mol のエチレンオキシドを約 2 時間かけてフィードし、その後、20 時間熟成を行った。得られたエチレンオキシド重合体の  $n$ -ヘキサンスラリーを濾過後、減圧乾燥することにより粉体状のポリエチレンオキシドを得た。収率は 70%、GPC による  $M_w = 150,000$ 、 $M_w/M_n = 1.96$  であった。

#### 【0018】

実施例 1～3 に示されるように、重合触媒組成物に対して、使用するエチレンオキシドの量を 2 倍、3 倍としたとき、得られたポリエチレンオキシドの分子量は、比較的狭い分布を保ったまま約 2 倍、3 倍に増加した。この結果、本発明の重合触媒組成物を使用した場合には、少なくとも分子量 150,000 ぐらいまでは、ポリエチレンオキシドの分子量を制御できることが分かる。

#### 【0019】

##### 比較例 1

実施例 1 と同様の条件で、 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  の 1.0 M の  $n$ -ヘキサン溶液に代えてアルミニウムイソプロポキサイド ( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ ) 10 mmol を使用して重合触媒組成物を調製した。この重合触媒を使用して実施例 1 と同様の操作によってエチレンオキシドの重合を行い、ポリエチレンオキシドを得た。収率は 2 %、GPC による  $M_w = 25,000$ 、 $M_w/M_n = 2.48$  であった。

#### 【0020】

##### 【発明の効果】

本発明のエチレンオキシド用重合触媒組成物を使用することで、生成するポリエチレンオキシドポリマーの分子量を制御することができ、しかも比較的狭い分子量分布幅であるポリエチレンオキシドを高収率にて製造することが可能であり、本発明の製法を用いて得られたポリエチレンオキシドは、分子量分布幅が狭いという特性を生かして多種の用途、例えば製紙分野、繊維分野、塗料分野、医療分野、化粧品・トイレタリー分野、セラミック分野、化成品分野、印刷分野、農林・水産・環境分野、土木・建材関連、電気・機器分野、機械・金属分野などの用途に広く応用可能であり、特に医療分野、化粧品・トイレタリー分野、化成品関連分野における用途に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来法に比べて分子量が低く、分子量分布幅が比較的狭い範囲のポリエチレンオキシドを生成させることが可能なエチレンオキシド用重合触媒組成物と、当該触媒組成物を利用したポリエチレンオキシドの製造方法を提供する。

【解決手段】 この触媒組成物は、成分A：有機アルミニウム化合物と、成分B：アルカリ金属のアルコキシド又はアルカリ金属水酸化物の少なくともいずれか一方とを含み、成分Aの有機アルミニウム化合物としては、分子中にA 1 - O結合を有せずにA 1 - C結合を有した化合物が好ましく、トリアルキルアルミニウム化合物、トリシクロアルキルアルミニウム化合物からなる群から選択される1種または2種以上が特に好ましい。尚、本製造方法では、上記触媒組成物の触媒を用いて、従来法と同様の重合条件下で上記のポリエチレンオキシドが製造できる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 0 7 3 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 1 8 0 5 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市右京区西京極中沢町 1 番地

氏 名

明成化学工業株式会社